

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57-149341

⑩ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和57年(1982)9月14日

C 08 L 23/02

6609-4 J

C 08 K 5/34

6911-4 J

発明の数 1

C 09 B 67/10

6464-4 H

審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑭ ポリオレフィン用着色剤

⑯ 発明者 古川直樹

茨城県鹿島郡波崎町大字柳川27
10

⑰ 特 願 昭56-35279

⑱ 出 願 昭56(1981)3月13日

⑲ 発明者 高野弘子

取手市東5-4-59

⑳ 発明者 安藤浩人

茨城県鹿島郡波崎町大字柳川27
10

㉑ 出 願 人 大日本インキ化学工業株式会社
東京都板橋区坂下3丁目35番58
号

㉒ 発明者 菊池義幸

古河市本町1-6-14

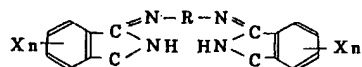
明 細 書

1. 発明の名称

ポリオレフィン用着色剤

2. 特許請求の範囲

下記一般式で示されるイソインドリノン色素



(式中、Xは塩素原子又は臭素原子、Rは芳香族基又は

複素環基、nは0又は1~4の整数をそれぞれ表わす。)

と塩基との塩を、水中で、水とは自由に混和しない有機溶媒の存在下に、加水分解させて得られるイソインドリノン色素を含有するポリオレフィン用着色剤。

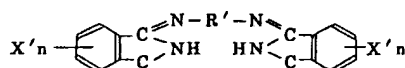
3. 発明の詳細な説明

本発明は、ポリオレフィン特にポリエチレンの熔融着色成形時、成形品に収縮による変形を生じさせない新規なイ

ソインドリノン色素を含有するポリオレフィン用着色剤に関するものである。

従来、ポリオレフィンの着色には、カドミウム系、クロム系、鉛系など毒性の強い重金属顔料が使用されてきたが、公害防止等の見地から、これら重金属顔料の使用の規制と自策により有機顔料を採用する必要が生じてきた。

前記重金属顔料に代わる黄色有機顔料としては、一般式



(式中、X'は塩素原子又は臭素原子、R'は芳香族基又は複素環基、nは0又は1~4の整数をそれぞれ表わす。)

で示されるイソインドリノン顔料があるが、この顔料は、耐熱性、耐候性、耐マイグレーション性には非常に優れているものの、この顔料を用いて着色したポリオレフィン、

特にポリエチレンを熔融成形すると、成形品に収縮に伴う歪み、反り等の変形を生じさせるため、実用上大きな障害となっていた。

かかる障害は、一般に熔融したポリオレフィンが冷却される際、有機顔料粒子が結晶核として働き、樹脂の結晶化を促進させるために不均一な収縮が起こり、全体として成形品に歪み、反り等の変形が生じるものと考えられている。

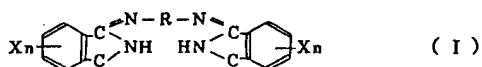
本発明者等は、顔料粒子の形状と成形品の歪み、反り等との相関関係につき検討した結果、針状結晶の顔料粒子は一般に成形品に変形を生じさせ易く、球状ないし粒状のものは一般に変形を生じさせにくいという事実を見いだした。かかる事実、ポリオレフィンの熔融成形時に、樹脂マトリックス中で樹脂の流れ方向に針状結晶が配向し、その結果、流れ方向の成形収縮が直角方向の成形収縮より大きくなるため、収縮バランスがくずれ、成形品に変形を生じさ

せるものと推察される。現在市販され、成形品に変形を生じさせるイソインドリノン顔料は、そのいずれもが柱状ないし針状結晶を有するものである。

本発明者等は、上記の知見に基づき種々研究した結果、イソインドリノン色素と塩基との塩を、水中で、水とは自由に混和しない有機溶媒の存在下に、通常の方法で加水分解させて得られるイソインドリノン顔料は、その粒子形状が球状ないし粒状で、均一な粒子径を有するため成形品に変形を生じさせることがなく、更に当該顔料は、色相が鮮明で、隠ぺい力が極めて大きく、分散性、着色力等に優れ、また耐候性、耐光性、耐熱性においても、市販イソインドリノン顔料に比較し著しく改善されていることを見だし、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明は、下記一般式(Ⅰ)で示されるイソインドリノン色素

- 3 -



(式中、Xは塩素原子又は臭素原子、Rは芳香族基又は複素環基、nは0又は1～4の整数をそれぞれ表わす。)

と塩基との塩を、水中で、水とは自由に混和しない有機溶媒の存在下に、加水分解させて得られるイソインドリノン顔料を含有するポリオレフィン用着色剤に関するものである。

本発明において、出発物質として用いるイソインドリノン色素としては、顔料化処理前の顔料クルード又は通常の方法により顔料化処理を施したもののいずれでもよい。

上記一般式(Ⅰ)で示されるイソインドリノン色素は、既に米国特許第2573352号明細書、特公昭34-4488号明細書その他の文献より公知であるが、式中Rで示される芳香族基及び複素環基について、その代表的な

- 5 -

- 4 -

ものを例示すると、1,2-, 1,3-又は1,4-フェニレン基、2,2'-又は4,4'-ジフェニレン基、4,4'-ジフェニレンスルフィド基、4,4'-ジフェニレン尿素基、スチルベン-4,4'-イレン基、ベンゾイルアニリン-4,4'-イレン基、アゾベンゼン-4,4'-イレン基、4,4'-ジフェニレンエーテル基、4,4'-ジフェニレンメタン基、1,4-ナフチレン基等の芳香族基、ピリジン-2,6-又は-2,5-イレン基、カルバゾール-3,6-イレン基等の複素環基が挙げられる。勿論、これらの基は、低級アルキル基、低級アルコキシ基、ハロゲン原子等の置換基を有する場合もある。

イソインドリノン色素と塩を形成し得る塩基としては、特公昭47-39565号明細書や特開昭51-25526号明細書等にも開示されているが、例えばアルカリ金属の水酸化物、炭酸塩、アルコラート、アミド等及びアルカリ土

- 6 -

類金属の水酸化物、酸化物等の如き無機塩基、並びにモノアルキルアミン、ジアルキルアミン等のアミン類、ベンジルトリメチルアンモニウムヒドロキシド等の水酸化第4級アンモニウム化合物等の如き有機塩基が挙げられる。なお、^{と塩基}上記色素との塩形成は、それぞれを水中で、他の溶媒の存在下又は不存在下に反応させて行うことができ、多くの場合、反応後の色調の変化により確認し得る。

水中で、水とは自由に混和しない有機溶媒の存在下に行う上記塩の加水分解反応は、常温にても容易に進行するほど、速やかな反応である。加水分解温度は、生成する顔料粒子径に大きな影響を与え、温度が高くなるほど粒子径は大きくなり、粒子の比表面積は小さく、隠ぺい力は高くなる。従つて、加水分解温度は、一般に0～100℃、必要とあればオートクレーブを使用して100℃以上としてもよいが、通常20～90℃の範囲で、充分本発明の目的と

- 7 -

有機溶媒の水に対する割合は、水100重量部(以下、単に部という。)当たり0.05部以上が好ましく、また加水分解後の顔料粒子の洗浄工程を考慮すれば、10部以下とすることが好ましい。

本発明に係るポリオレフィン用着色剤は、上記の如くして得られる新規イソインドリノン顔料を含有するものであり、成形品の色相や物理的強度、耐久性等を改善するため、また成形加工工程上の必要性等から、一般に使用される他の顔料、体質顔料、各種添加剤例えば界面活性剤、可塑剤、分散剤、分散助剤、賦型剤、帯電防止剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤等と配合して使用することができ、更に被着色樹脂や低分子量のポリエチレン、ポリプロピレン等と予め混練して使用することもできる。従つて、本発明に係る着色剤は、粉末状、粒状、ベレット状、ピース状、フレーク状、ペースト状等種々の形態で使用される。

- 9 -

する顔料処理が行える。加水分解時間は、温度の設定条件にもよるが、通常1時間以内、条件によつては1時間以上を要することもある。

水とは自由に混和しない有機溶媒としては、例えばベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンその他の(ポリ)アルキルベンゼン、ニトロベンゼン、モノー、ジ又はトリクロロベンゼン、アニソール、フェネトール、ジメチルアニリン、キノリン、デカリン、ジ又はトリクロロエタン、n-ヘキサン、シクロヘキサン、炭素数4～8の飽和脂肪族アルコール、安息香酸メチルエステル、安息香酸エチルエステル、ジプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン、更に流動パラフィン、ジフェニル、ジフェニルエーテル、ジフェニルメタン、フタル酸エステル等の芳香族及び脂肪族化合物並びにこれらの誘導体が挙げられる。

- 8 -

被着色樹脂であるポリオレフィンとしては、例えば種々のグレードのポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン及びこれらの変性或いは共重合樹脂等が挙げられるが、本発明に係る着色剤は、特にポリエチレン用として重要である。

次に、本発明に用いられるイソインドリノン顔料の製造例を挙げる。

製造例 1

ビス-(4,5,6,7-テトラクロロイソインドリン-1-オン-3-イリデン)-フェニレンジアミン(1,4)のナトリウム塩20部を水200部に分散させた後、キシレン20部を加えて昇温し、80℃で1時間攪拌した。加水分解により生じた顔料は、キシレン層に移り、水と分離した。無色透明となつた水層を分離除去後、水200部を加えて攪拌昇温し、キシレンを共沸により留去した。赤味

- 10 -

黄色結晶を温時濾過し、充分水洗した後乾燥し、赤味黄色顔料17部を得た。

製 造 例 2

ビスー(4,5,6,7-テトラクロロイソインドリン-1-オン-3-イリデン)-1-メチルフェニレンジアミン(2,6)のn-ブチルアミン塩25部を水300部に分散させた後、キノリン5部を加えて昇温し、60℃で1時間攪拌した。青味結晶を濾過し、充分水洗した後乾燥し、青味黄色顔料18部を得た。

以下、実施例及び比較例を挙げて本発明を説明する。

なお、変形度、収縮率及び収縮比の測定法は、次の通りである。

(i) 変 形 度

直径120mm、厚さ2mmの円板状の金型を用い、3オンスインライン式射出成形機により、成形温度220℃

で円板を成形する。この円板を25℃で48時間放置した後、平面上に置いた円板の片方を軽くおさえ、その反対側の反りが最大になる平面からの高さを変形度とする。

(2) 収縮率及び収縮比

縦140mm、横80mm、厚さ2mmの平板状の金型を用い、3オンスインラインスクリー式射出成形機により、成形温度220℃で平板を成形する。この平板を25℃で48時間放置した後、縦方向及び横方向の長さを測定し、次式に基づき縦方向及び横方向の収縮率を求め、更にそれらの比である収縮比を求める。

$$\text{縦方向の収縮率} = \frac{\text{縦方向の金型寸法} - \text{縦方向の成形品寸法}}{\text{縦方向の金型寸法}}$$

横方向の収縮率は、上式に準ずる。

$$\text{収縮比} = \frac{\text{縦方向の収縮率}}{\text{横方向の収縮率}}$$

- 11 -

- 12 -

実 施 例 1

製造例1で得たイソインドリノン顔料1部とステアリン酸亜鉛1部とからドライカラーを調製し、当該ドライカラー2gと高密度ポリエチレン(MI:6、密度0.970g/cm³)1.000gとのドライブレンド物を、前記射出成形機にて平板に成形した。成形品の変形度、収縮率及び収縮比を測定した結果を第1表に示す。

比 較 例 1

実施例1で使用した顔料の代わりに、当該顔料と同一化学構造式を有するイソインドリノンイエロー(Irgazin® Yellow 3RLTN, Pig. Yellow 110)を用い、実施例1における場合と同様に平板を成形し、成形品の変形度等を測定した。その結果を第1表に示す。

- 13 -

第 1 表

	変形度 (mm)	収 縮 率 (%)		収 縮 比
		縦	横	
実 施 例 1	0	2.18	1.98	1.10
比 較 例 1	3.7	2.64	1.82	1.45
ナチュラル*	0	2.39	2.21	1.08

* 無着色品を同様に成形した場合

実 施 例 2

実施例1で使用した顔料の代わりに製造例2で得たイソインドリノン顔料を用い実施例1における場合と同様に平板を成形し、変形度等を測定した。その結果を第2表に示す。

比 較 例 2

実施例2で使用した顔料の代わりに、当該顔料と同一化学構造式を有するイソインドリノンイエロー(Irgazin®

- 14 -

Yellow 2GLT、Pig. Yellow 109) を用い、実施例2における場合と同様に平板を成形し、成形品の変形度等を測定した。その結果を第2表に示す。

第 2 表

	変形度 (%)	収縮率 (%)		収縮比
		縦	横	
実施例 2	0	2.28	1.98	1.15
比較例 2	3.1	2.72	1.97	1.38
ナチュラル	0	2.39	2.21	1.08


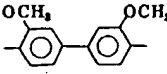

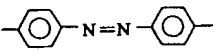

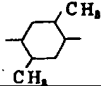



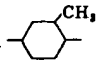




实施例 3~17

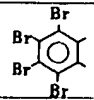

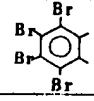


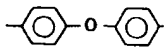
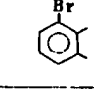
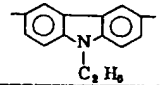
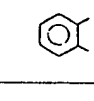
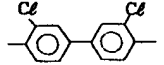
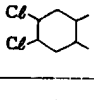
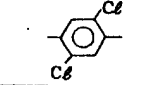
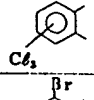

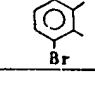
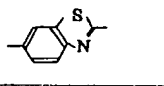
実施例 1 で使用した顔料の代わりに製造例 1 に記載する
方法に準じて製造した第 3 表に記載する顔料を用い、実施
例 1 における場合と同様に平板を成形し、変形度等を測定
した。その結果を第 3 表に示す。

比較例 3 ~ 17

実施例 3 ~ 17 で使用した顔料の代わりに、従来イソインドリノン顔料の製法として知られている特公昭 34-4488 号記載の方法によつて製造された実施例 3 ~ 17 に掲げる顔料と同一化学構造式を有する顔料を用い、前記実施例における場合と同様に平板を成形し、変形度等を測定した。その結果を第 3 表に示す。

第 3 表

		使用した顔料		変形度 (mm)	収縮率 (%)		収縮比
		$ \begin{array}{c} \text{X}_n - \text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl})_3 - \text{C}(=\text{O})\text{NH} \\ \text{N}-\text{R}-\text{N} \\ \text{HN} - \text{C}(=\text{O}) \\ \text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl})_3 - \text{X}_n \end{array} $	$ \begin{array}{c} -\text{R}- \\ \text{X}_n - \text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl})_3 \end{array} $		縦	横	
実施例 3	比較例 3			0 3.7	2.23 2.69	2.01 1.82	1.11 1.48
実施例 4	比較例 4			0 3.9	2.14 2.83	1.91 1.65	1.12 1.72
実施例 5	比較例 5			0 3.3	2.12 2.65	1.93 1.88	1.10 1.41
実施例 6	比較例 6			0 3.2	2.20 2.76	2.02 2.01	1.09 1.37
実施例 7	比較例 7			0 3.0	2.08 2.54	1.93 1.88	1.08 1.35
実施例 8	比較例 8			0 4.2	2.40 3.17	2.03 1.50	1.18 2.12
実施例 9	比較例 9			0 3.5	2.25 2.45	2.05 1.48	1.10 1.65

実施例10 比較例10			2 45	2.43 3.24	2.01 1.40	1.21 2.32
実施例11 比較例11			0 34	2.20 2.64	1.95 1.46	1.13 1.81
実施例12 比較例12			0 37	2.34 2.62	2.03 1.37	1.15 1.91
実施例13 比較例13			0 36	2.32 2.82	2.07 1.60	1.12 1.76
実施例14 比較例14			1 39	2.40 3.04	2.08 1.50	1.15 2.02
実施例15 比較例15			0 38	2.25 2.86	2.06 1.56	1.09 1.83
実施例16 比較例16			0 37	2.41 2.73	2.11 1.83	1.14 1.49
実施例17 比較例17			0 35	2.36 2.70	2.15 1.90	1.10 1.42

特許出願人 大日本インキ化学工業株式会社

- 18 -

手続補正書(自発)

昭和56年 4月/0日

特許庁長官 島田 春樹 殿

1. 事件の表示

昭和56年特許願第35279号

2. 発明の名称

ポリオレフィン用着色剤

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 〒174 東京都板橋区坂下三丁目35番58号

名称 (288) 大日本インキ化学工業株式会社

代表者 川村 茂 邦



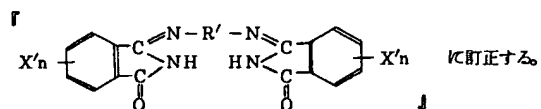
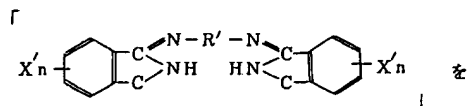
4. 補正の対象

明細書の特許請求の範囲の欄及び発明の詳細な説明の欄

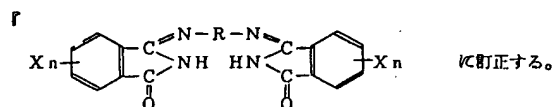
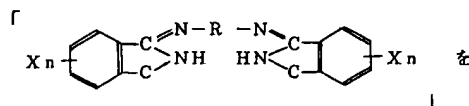
5. 補正の内容

(1) 特許請求の範囲の記載を別紙の通りに訂正する。

(2) 明細書の第2頁8行の



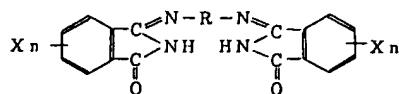
(3) 明細書の第5頁1行の



以上

訂正後の特許請求の範囲

『下記一般式で示されるイソインドリノン色素



(式中、Xは塩素原子又は酸素原子、Rは芳香族基又は複素環基、nは0又は1～4の整数をそれぞれ表わす。)と塩基との塩を、水中で、水とは自由に混和しない有機溶媒の存在下に、加水分解させて得られるイソインドリノン顔料を含有するポリオレフィン用着色剤。』